

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 280 954

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 26520

(54) **Procédé de traitement de mélanges d'air et de gaz rares au moins partiellement radioactifs.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.²).

**G 21 F 9/02; B 01 J 23/46; C 01 B 23/00//
F 25 J 1/00.**

(22) Date de dépôt

31 juillet 1974, à 9 h 26 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 27-2-1976.

(71) Déposant : **COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE, résidant en France.**

(72) Invention de : **Pierre Faugeras, Pierre Lecoq, Pierre Miquel, Hubert Rouyer et Guy Simonet.**

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : **Brevatome.**

La présente invention est due aux travaux de Messieurs Pierre FAUGERAS, Pierre MIQUEL et Hubert ROUYER du Commissariat à l'Energie Atomique, et de Messieurs Pierre LECOQ et Guy SIMONEI de la Société Air liquide.

5 Cette invention concerne les traitements auxquels on soumet les mélanges d'air avec des gaz rares, et plus particulièrement les effluents gazeux provenant du retraitement de combustibles nucléaires irradiés, de tels traitements ayant également pour but de récupérer le xénon que ces mélanges contiennent.

10 Des effluents gazeux provenant des usines de retraitement des combustibles irradiés auxquels s'applique plus particulièrement l'invention sont essentiellement constitués d'air contenant au moins des gaz rares tels que le xénon et le krypton, et généralement de la vapeur d'eau, du gaz carbonique, et aussi des oxydes d'azote dont la présence
15 est due à la dissolution des combustibles effectuée en milieu nitrique.

Il est classique de traiter ces effluents gazeux par des procédés qui comprennent essentiellement une étape d'épuration fournissant un mélange d'air et des gaz rares, exempt d'autres impuretés, puis l'extraction de tout l'oxygène du mélange avant la concentration de l'azote restant
20 en xénon et krypton par distillation cryogénique. On récupère ainsi la majeure partie de l'azote, qui peut être recyclé à l'usine de retraitement des combustibles.

On soumet ensuite le mélange concentré de xénon et krypton dans l'azote à une autre distillation cryogénique pour séparer le krypton
25 et l'azote du xénon. Par distillation cryogénique, on entend dans chaque cas que le mélange considéré est amené à l'état liquéfié, au plus tard au niveau d'un bouilleur prévu en fond d'une colonne où s'effectue la distillation.

Ces procédés permettent de produire finalement du xénon
30 exempt de caractère radioactif et convenant à tous les usages industriels usuels de ce gaz rare, alors que la période de décroissance du krypton radioactif est beaucoup trop longue pour que l'on puisse tolérer sa présence.

Dans les procédés classiques, la séparation du xénon et du krypton s'effectue dans l'azote liquide, de même que la concentration
35 de leur mélange. Cependant, la présence de l'azote liquide présente de graves inconvénients, qui ont fait obstacle à la mise en exploitation pratique de ces procédés. On s'est heurté en particulier à des bouchages

répétés des colonnes de distillation dus à une cristallisation du xénon, celui-ci se dissolvant mal dans l'azote liquide.

La présente invention a pour objet un procédé qui permet d'éviter les inconvénients des procédés antérieurement connus, et ceci grâce au remplacement de l'azote par l'oxygène dans la concentration par distillation. En effet, contrairement à ce qu'auraient laissé prévoir les connaissances acquises sur la formation d'ozone en milieu radioactif, on a constaté que la présence d'oxygène n'entraînait pas de risques insurmontables, malgré les temps de séjour nécessaires aux opérations de distillation.

L'invention a ainsi en particulier pour objet un procédé de traitement d'un mélange d'air avec des gaz rares, notamment du xénon et du krypton, au moins partiellement radioactifs, notamment d'effluents gazeux provenant du retraitement de combustibles irradiés, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de concentration des gaz rares en solution dans l'oxygène liquide, par distillation cryogénique des gaz légers et principalement de l'azote à partir du mélange liquéfié. Ces distillats peuvent être traités en vue de récupérer l'azote et de recycler ce dernier sur la cisaille qui sert à tronçonner les combustibles dans l'usine de retraitement.

De préférence, ce procédé comprend en outre, après ladite étape de concentration, une étape de séparation des gaz rares par combustion catalytique de l'oxygène avec de l'hydrogène et élimination de l'eau formée, puis une étape de récupération de xénon par distillation cryogénique du ou des autres gaz rares.

L'invention a également pour objet un procédé de traitement de gaz effluents provenant du retraitement de combustibles nucléaires irradiés, constitué d'un mélange contenant au moins du xénon et du krypton radioactif dans l'air, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement et successivement une première étape d'épuration pour éliminer les impuretés éventuelles telles que les oxydes d'azote, le gaz carbonique, la vapeur d'eau, et plus particulièrement les hydrocarbures, une seconde étape de concentration du xénon et du krypton en solution dans l'oxygène liquide par distillation des gaz légers, et principalement de l'azote à partir du mélange liquéfié, une troisième étape de séparation du xénon et du krypton par combustion catalytique de l'oxygène avec de l'hydrogène et élimination de l'eau formée, et une quatrième étape de récupération du xénon par distillation cryogénique du mélange séparé de xénon et krypton,

préalablement liquéfié.

La combustion catalytique de l'oxygène que comporte de préférence le procédé selon l'invention, s'effectue avantageusement en présence d'un excès d'hydrogène. Elle a, entre autres, l'avantage de faciliter l'étape finale de récupération du xénon. En effet, la distillation du mélange xénon-krypton s'effectue alors en l'absence d'oxygène. Bien qu'il soit de préférence éliminé, au moins en majeure partie, notamment par piégeage par le froid, l'hydrogène qui peut subsister dans le mélange distille plus facilement avec le krypton que ne le ferait l'oxygène, ou même que ne le fait l'azote dans les procédés classiques. De plus, le fait que le mélange xénon-krypton soit réducteur est avantageux dans un mode de mise en oeuvre préféré du procédé, où l'on soumet ce mélange à un traitement catalytique complémentaire d'élimination des traces éventuelles d'oxydes d'azote.

Ainsi qu'on l'a déjà indiqué, l'étape de concentration par distillation des gaz légers, et principalement de l'azote peut s'effectuer dans l'oxygène liquide, conformément à l'invention, malgré le milieu radioactif. Il est même remarquable que la présence d'une quantité importante d'oxygène, comme celle qui peut exister si l'on supprime complètement les opérations préalables d'élimination de l'oxygène prévues dans les procédés connus, présente l'avantage de favoriser un bon fonctionnement au niveau de la concentration en améliorant la solubilisation du xénon et du krypton et en facilitant l'élimination complète de l'azote, ce qui est également bénéfique pour l'étape finale de récupération du xénon.

Toutefois, il peut être avantageux d'éviter une accumulation de l'ozone formé, grâce à un mode de mise en oeuvre préféré du procédé selon l'invention dans lequel on prélève, de préférence en continu, une fraction du mélange liquéfié en cours de concentration, et on la fait passer dans un piège de retenue de l'ozone qu'elle peut contenir avant de la renvoyer dans le mélange liquéfié.

Il est par ailleurs préférable de faire subir au mélange d'air et de gaz rares, préalablement à l'étape de concentration, une épuration qui permette d'en éliminer en particulier les hydrocarbures éventuellement présents. Cette épuration peut également être plus complète et permettre d'éliminer notamment les oxydes d'azote, le gaz carbonique, la vapeur d'eau, comme dans les procédés antérieurs de traitement des effluents gazeux de retraitement des combustibles nucléaires.

Naturellement, l'invention s'étend également aux installations appropriées pour la mise en oeuvre du procédé. De telles installations comprennent notamment des réacteurs catalytiques et des colonnes de distillation cryogénique avec tous leurs équipements annexes, en eux-mêmes
5 connus, disposés et reliés par des conduits de circulation des différents produits, de manière à permettre la réalisation des opérations successives du procédé déjà défini.

Les caractéristiques d'une telle installation, ainsi que celles du procédé, apparaîtront plus clairement à la lecture de la description ci-après, qui concerne un exemple particulier de mise en oeuvre
10 de l'invention, nullement limitatif.

Cette description fait référence aux figures ci-annexées dans lesquelles :

La figure 1 illustre schématiquement la composition
15 globale du procédé décrit.

Les figures 2a, 2b et 2c, représentent de manière schématique l'installation utilisée et la circulation des produits entre les différentes étapes.

Dans le cas particulier décrit, le procédé selon l'invention est appliqué au traitement des effluents gazeux provenant d'une
20 usine de retraitement de combustibles nucléaires. L'effluent traité provient plus particulièrement pour partie d'un atelier de découpage des éléments irradiés et pour partie d'un atelier de dissolution du combustible dans l'acide nitrique.

Cet effluent parvient à l'installation constituée comme schématiquement représentée sur la figure 1 par l'intermédiaire d'un atelier où l'iode qu'il peut contenir est adsorbé et éliminé. Il est alors constitué d'air (pour 97 à 99 % en volume) contenant du protoxyde d'azote N_2O (1 à 3 %), des traces de CO_2 , NO_3H , NH_3 , NO , NO_2 , de la vapeur
30 d'eau à saturation, du xénon (550 volumes par million environ) et du krypton (50 volumes par million environ), ce dernier étant partiellement sous forme de $Kr\ 85$ radioactif.

L'installation comprend principalement quatre unités de traitement successives permettant respectivement d'effectuer les quatre
35 étapes suivantes, dans cet ordre :

1) En A, l'étape d'épuration qui consiste à débarrasser l'effluent traité des impuretés qu'il contient, et surtout des hydrocarbures, pour obtenir un mélange constitué d'air ne contenant pratiquement plus que du xénon et du

krypton.

- 2) En B, l'étape de concentration consistant principalement en une distillation cryogénique du mélange épuré, effectuée de manière à éliminer pratiquement tout l'azote du mélange et à recueillir un mélange concentré de xénon et krypton dans l'oxygène.
- 3) En C, une étape de séparation du xénon et du krypton à partir du mélange concentré, par combustion catalytique de l'oxygène en présence d'hydrogène et élimination de l'eau formée.
- 4) En D, le mélange de xénon et krypton séparé est soumis à une seconde opération de distillation cryogénique pour éliminer le krypton et recueillir du xénon pur.

L'installation et le procédé seront maintenant décrits plus en détails en faisant référence aux figures 2a, 2b, 2c.

- A l'entrée de l'unité d'épuration, l'effluent gazeux traité passe dans des tours de lavage non représentées, comprenant une tour de lavage à la soude où l'effluent est débarrassé de CO_2 , NO et NO_2 , puis une tour de lavage à l'eau où s'éliminent l'ammoniac et la soude entraînée. Ces deux tours fonctionnent à la pression atmosphérique et à la température ordinaire.

- L'effluent passe alors par le réchauffeur E1 où sa température est portée à 500°C environ, puis dans le réacteur A1 où un catalyseur d'oxyde de cuivre décompose les hydrocarbures en CO_2 et H_2O tandis qu'un catalyseur au rhodium décompose le protoxyde d'azote N_2O en N_2 et O_2 . Un dispositif de chauffage externe assure le maintien de la température correcte dans le réacteur. A la sortie de celui-ci la teneur du mélange gazeux en hydrocarbures et N_2O ne dépasse pas 1 v. p. m.

- Ce mélange est refroidi par échange avec de l'eau dans le réfrigérant E2, puis comprimé jusqu'à 8,2 atm. abs. environ dans le compresseur C1. Il est à nouveau refroidi dans le réfrigérant E3, où il se produit une certaine condensation d'eau. L'eau est recueillie dans le séparateur B1 et éliminée.

- Le mélange comprimé obtenu est séché par passage sur un tamis moléculaire dans l'un ou l'autre de deux adsorbants T1 et T2, disposés en parallèle. Les traces de CO_2 sont également retenues dans cette adsorption. Ces deux adsorbants subissent périodiquement et alternativement une régénération par chauffage et circulation d'une fraction du mélange gazeux traité qui peut ensuite être recyclée à l'entrée de l'unité d'épuration.

A la sortie de l'adsorbeur en fonctionnement, le réfrigérant E4 ramène la température du mélange gazeux traité à une température de l'ordre de 20°C et le filtre F1 arrête les poussières de tamis éventuellement entraînées.

- 5 Le mélange ainsi épuré est admis dans l'unité de concentration où il passe d'abord dans l'échangeur E5 où il est refroidi jusqu'à une température proche du point de rosée avant d'être admis dans la partie inférieure de la colonne de distillation K1.

La colonne de distillation fonctionne à une pression
10 d'environ 1,5 atm abs. dans sa partie supérieure.

- La partie inférieure de la colonne K1 est constituée par un bouilleur à tubes dans lequel la liquéfaction du mélange gazeux assure la plus grande partie du chauffage nécessaire au fonctionnement de la colonne. Un dispositif de chauffage électrique d'appoint est installé
15 dans le bouilleur lui-même. Une purge au sommet du vaporisateur permet l'évacuation périodique des gaz non liquéfiables, soit notamment de l'hélium. La pression dans le bouilleur est de 8 atm abs.

Le mélange liquéfié est repris en fond de la colonne et envoyé dans la partie médiane de la colonne en passant par l'intermédiaire
20 de l'un ou l'autre de deux filtres à alumine T3 et T4 qui sont périodiquement et en alternance en fonctionnement et en cours de régénération et qui éliminent les dernières traces éventuelles d'hydrocarbures. Une vanne de régulation pneumatique du débit du mélange liquéfié assure le maintien d'un niveau liquide constant dans la colonne.

- 25 En tête de colonne, un reflux est assuré par un condenseur E 12 refroidi par de l'azote liquide.

La colonne K1 assure la distillation de l'azote, qui peut être purifié et recyclé en tête de l'usine, et la concentration du krypton et du xénon en solution dans l'oxygène liquide. On extrait de la partie
30 supérieure de la colonne un mélange décontaminé contenant, en plus de l'azote, de l'oxygène et de l'argon, qui est réchauffé dans l'échangeur E5 en contre-courant avec le mélange alimentant la colonne et qui peut être recyclé à l'usine de retraitement des combustibles. Du bouilleur de la colonne, on extrait un mélange concentré de krypton et xénon dans l'oxygène,
35 qui passe dans un échangeur E6 qui en assure la vaporisation et le réchauffage par échange avec de l'eau.

En outre, la colonne K1 peut éventuellement être couplée à des pièges à ozone T5 et T6. Des piquages sont alors prévus au niveau

du bouilleur de la colonne pour prélever en continu une fraction du mélange liquéfié concentré, la faire passer dans un échangeur E 13, puis dans l'un ou l'autre des deux pièges qui contiennent un lit d'alumine assurant la dissociation de l'ozone et fonctionnent périodiquement en alternance, et pour
5 la renvoyer ensuite dans la partie inférieure de la colonne par l'intermédiaire de l'échangeur à contre-courant E13.

Le mélange concentré de krypton et de xénon dans l'oxygène obtenu à la sortie de l'unité de concentration est mélangé à de l'hydrogène dont le débit est tel que l'on obtienne une teneur en hydrogène légèrement
10 supérieure au double de la teneur normale en oxygène, soit généralement de l'ordre de 2 %, puis réchauffé dans le réchauffeur E7 jusqu'à une température de l'ordre de 100°C.

Le mélange gazeux est alors introduit dans un réacteur A2 où se produit une combustion catalytique de l'oxygène avec l'hydrogène sur un catalyseur de palladium sur alumine activée du type "DEOXIO". Un lit
15 de catalyseur au rhodium peut en outre être incorporé dans le réacteur A2 pour éliminer les traces éventuelles d'oxydes d'azote NO et NO₂. A la sortie du réacteur A2, le mélange gazeux passe dans le réfrigérant E8 où il est refroidi jusqu'à assurer la condensation de l'eau formée par combinaison
20 de l'hydrogène et de l'oxygène. L'eau condensée est éliminée.

Après l'élimination de l'oxygène ainsi assurée, le mélange gazeux, prélevé à la sortie d'un ventilateur C3 est constitué de xénon et krypton, d'hydrogène et de vapeur d'eau. Il passe alors dans l'un ou l'autre de deux ensembles fonctionnant périodiquement en alternance, qui
25 comprennent chacun un échangeur E9 ou E 10 où l'eau est éliminée par dépôt frigorifique, puis un freezer F2 ou F3 où le xénon et le krypton sont retenus à une température d'environ -180°C. Les échangeurs E9 et E10 sont refroidis par de l'azote froid prélevé à la sortie azote du condenseur de tête de la colonne K1, les freezers F2 et F3 par circulation d'azote liquide.

La récupération du mélange krypton-xénon est effectuée alternativement à partir de celui des freezers F2 et F3 qui est isolé du ventilateur C3, par chauffage électrique de ce freezer. Ce chauffage provoque la sublimation du dépôt de xénon et krypton. L'eau piégée dans l'échangeur
30 E9 ou E10 est simultanément chauffée et éliminée.

Le mélange gazeux krypton-xénon est transféré dans l'unité de récupération du xénon. Il est admis sous une pression de 4 atm abs. environ dans la partie médiane d'une colonne K2 où s'effectue la distillation du krypton. Dans la partie supérieure de la colonne, un condenseur du krypton

distillé est partiellement refroidi par un bain d'azote liquide, lui-même refroidi par circulation d'azote liquide dans l'échangeur E14. Le rebouillage en fond de colonne est assuré par un réchauffeur E15.

- Le krypton distillé, en partie radioactif, et pouvant
5 encore contenir de l'hydrogène, est prélevé en tête de la colonne K2.
Le xénon pur est soutiré de la partie inférieure de la colonne et réchauffé dans un échangeur E11. Il est disponible à la sortie de l'installation sous 1 atm abs. et à la température ambiante.

- Naturellement, l'invention n'est en rien limitée au mode
10 de mise en oeuvre particulier considéré dans la description, ni aux conditions qui ont été précisées dans le cadre de cet exemple.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'un mélange d'air avec des gaz rares, notamment du xénon et du krypton, au moins partiellement radioactifs, notamment d'effluents gazeux provenant du retraitement de combustibles irradiés, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de concentration des gaz rares en solution dans l'oxygène liquide, par distillation cryogénique des gaz légers, et principalement de l'azote à partir du mélange liquéfié.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de récupération de xénon par distillation cryogénique du ou des autres gaz à partir du mélange concentré et liquéfié.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend après ladite étape de concentration, une étape de séparation des gaz rares par combustion catalytique de l'oxygène avec de l'hydrogène et élimination de l'eau formée, puis une étape de récupération de xénon par distillation cryogénique du ou des autres gaz rares.
4. Procédé de traitement de gaz effluents provenant du retraitement de combustibles nucléaires irradiés, constitué d'un mélange contenant au moins du xénon et du krypton radioactif dans l'air, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement et successivement une première étape d'épuration pour éliminer les impuretés éventuelles telles que les oxydes d'azote, le gaz carbonique, la vapeur d'eau, et plus particulièrement les hydrocarbures, une seconde étape de concentration du xénon et du krypton en solution dans l'oxygène liquide par distillation des gaz légers et principalement de l'azote, à partir du mélange liquéfié, une troisième étape de séparation du xénon et du krypton par combustion catalytique de l'oxygène avec de l'hydrogène et élimination de l'eau formée, et une quatrième étape de récupération du xénon par distillation cryogénique du mélange séparé de xénon et krypton, préalablement liquéfié.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on prélève, de préférence en continu, une fraction du mélange liquéfié en cours de concentration, et on la fait passer dans un piège de retenue de l'ozone qu'elle peut contenir, avant de la renvoyer dans ledit mélange liquéfié.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange gazeux se liquéfie dans le bouilleur d'une colonne de distillation où s'effectue la concentration, en assurant le refroidissement au moins partiel de ladite colonne.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications

1 à 6, caractérisé en ce que l'on fait passer le mélange liquéfié en cours de concentration par un filtre de retenue des hydrocarbures.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que l'on élimine les oxydes d'azote éventuellement 5 contenus dans le mélange concentré, avant l'étape de récupération du xénon.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que la combustion catalytique de l'oxygène s'effectue en présence d'un excès d'hydrogène.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce 10 que ladite étape de séparation comprend l'élimination de l'hydrogène en excédent, du moins en majeure partie, notamment par piégeage par le froid.

11. Installations appropriées à la mise en oeuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10

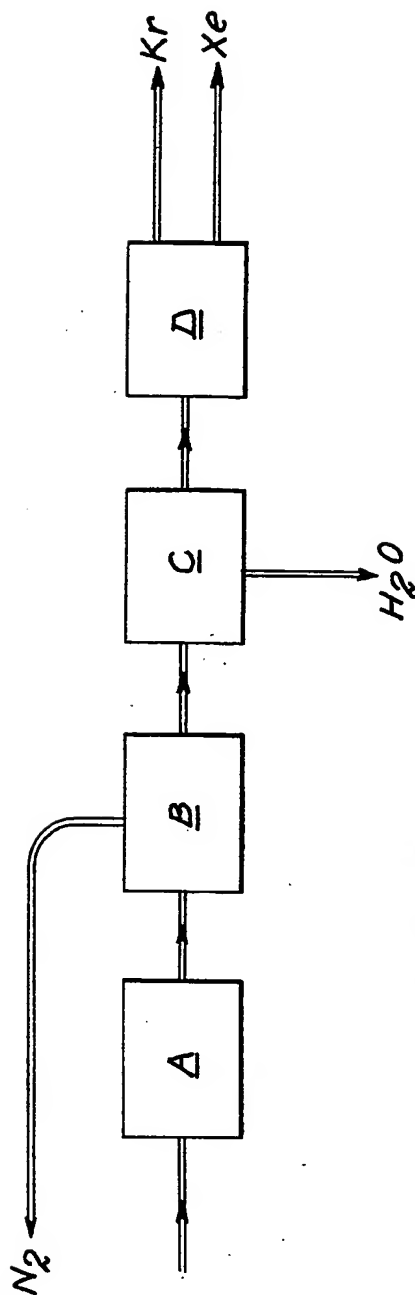


FIG. 1

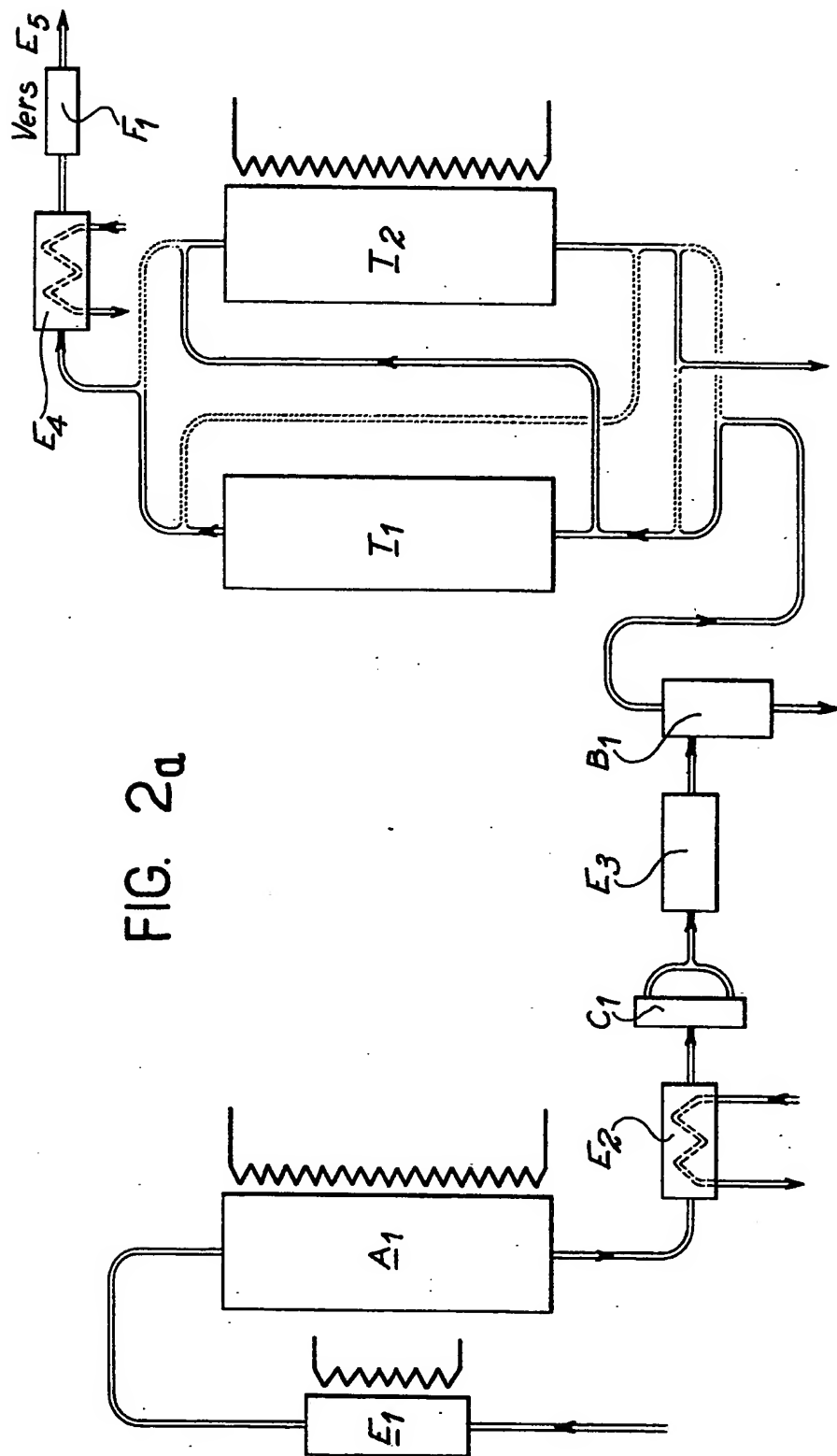
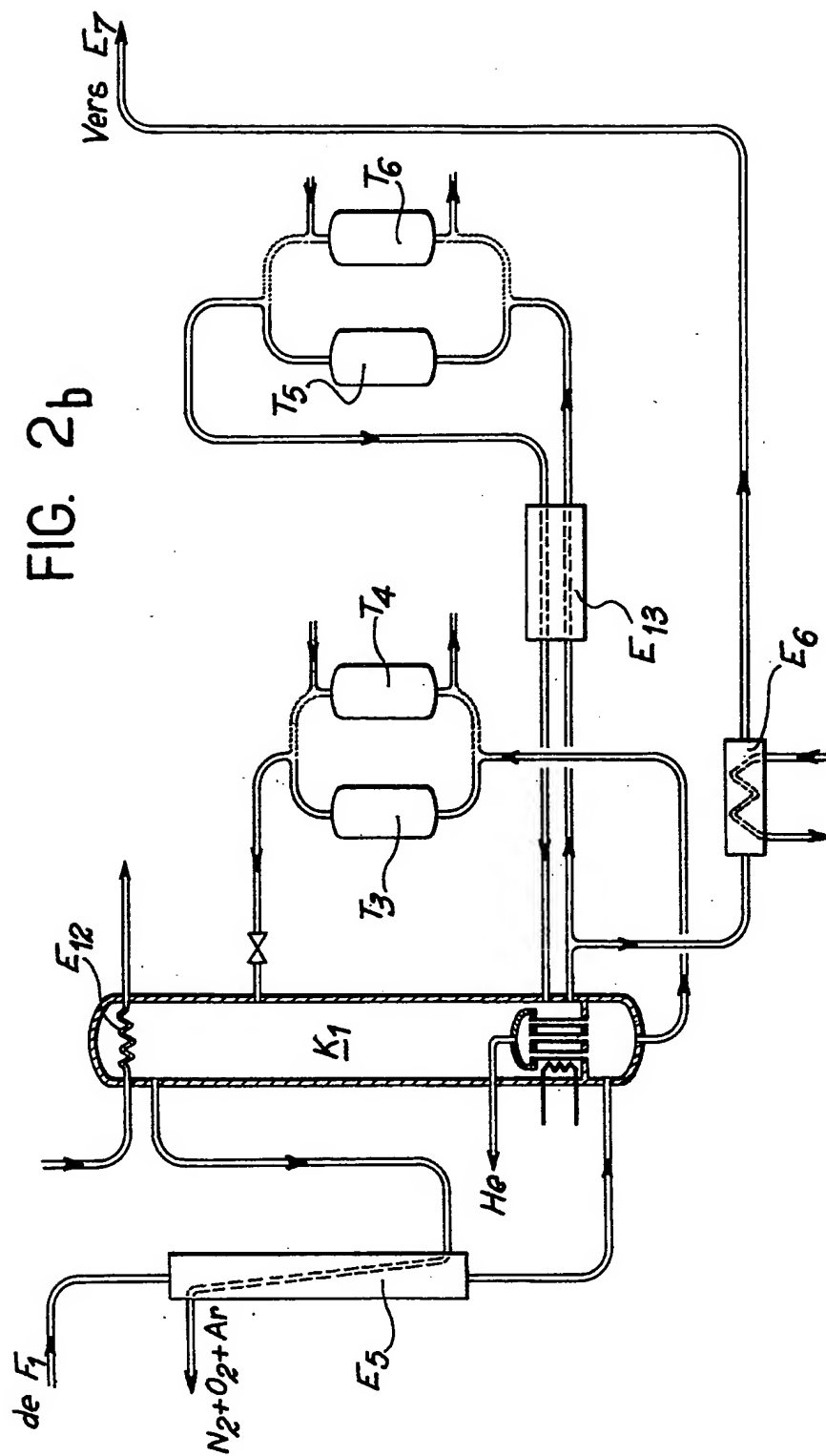


FIG. 2a



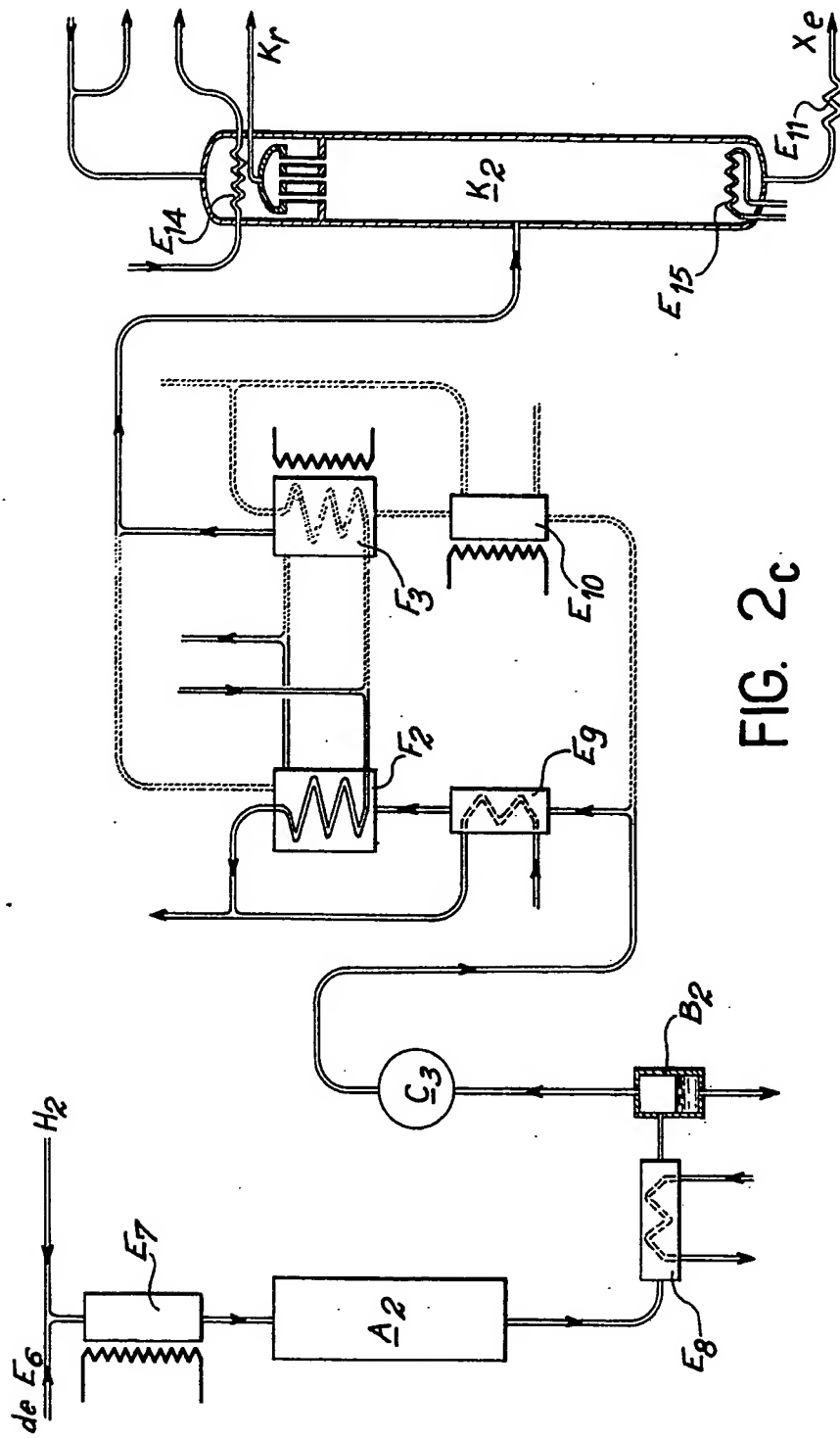


FIG. 2c